

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034995**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.04.15

(21) Номер заявки
201792587

(22) Дата подачи заявки
2016.05.26

(51) Int. Cl. **C07C 17/08** (2006.01)
C07C 17/25 (2006.01)
C07C 21/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

(31) **1509019.4**

(32) **2015.05.27**

(33) **GB**

(43) **2018.04.30**

(86) **PCT/GB2016/051533**

(87) **WO 2016/189318 2016.12.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

(72) Изобретатель:
**Карти Николас Эндрю, Хайлз Эндрю
Джордж, Смит Йост Йоханнес (GB)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) FR-A-1110167
GB-A-2007522
US-A-4482770
DATABASE WPI Week 201529 Thomson
Scientific, London, GB; AN 2015-202638
XP002760773, -& CN 104 326 865 A (SHANGHAI
ADVANCED RES INST CHINESE ACAD) 4
February 2015 (2015-02-04) abstract; example 5
WO-A2-2013008004
GB-A-801663

(57) Способ для получения винилхлорида включает в себя стадию пропускания сырьевого потока, содержащего этилендихлорид (EDC), поверх каталитической системы, содержащей катализатор дегидрохлорирования и катализатор гидрохлорирования, при температуре, которая может находиться в диапазоне 150-350°C, достаточной для осуществления дегидрохлорирования этилендихлорида, с получением винилхлорида.

B1
034995

034995

B1

Изобретение относится к получению винилхлорида (хлорэтен, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$), в частности, с применением термического или каталитического крекинга этилендихлорида.

Винилхлорид представляет собой промышленно значимое химическое сырье, используемое, главным образом, в качестве мономера для получения поли(винилхлорида) (PVC). Его зачастую называют винилхлоридным мономером (VCM). VCM может быть изготовлен различными способами. Один промышленный способ включает в себя дегидрохлорирование 1,2-этилендихлорида (EDC). Дехлорирование может быть успешно выполнено с применением термического "крекинга", в котором EDC подвергается реакции при высокой температуре, обычно выше 500°C и при повышенном давлении, например, при манометрическом давлении приблизительно 12 бар, с образованием VCM, HCl и побочных продуктов, включающих ацетилен, кокс и более тяжелые продукты. Этот процесс является эндотермическим, и, следовательно, энергоемким. Превращение составляет обычно приблизительно 55%, и поэтому оно обычно проводится с использованием значительного рецикла (возвращения непрореагировавшего сырья в технологический процесс), что требует дополнительных затрат энергии. Альтернативный способ включает в себя каталитический крекинг EDC с образованием VCM. В этом процессе EDC и водород подаются поверх катализатора, содержащего палладий на углеродном носителе, при температуре, по меньшей мере, 250°C , с получением VCM, HCl и некоторого количества ацетилена и этилена. Превращение вплоть до приблизительно 60% достигается при селективности $>95\%$. Такой способ описан в международной публикации WO00/29359, в которой дается пояснение того, что водород присутствует для превращения, *in situ*, любого ацетиленового побочного продукта в этилен, который может быть возвращен в технологический процесс с получением EDC. Превращение ацетилена позволяет устранить увеличение кокса, который снижает срок службы катализатора.

Каталитический крекинг также является менее энергоемким, чем термический крекинг. Задачей настоящего изобретения является обеспечение альтернативного способа для получения VCM.

Согласно изобретению, способ для получения винилхлорида включает в себя стадию пропускания сырьевого потока, содержащего этилендихлорид (EDC), поверх каталитической системы, содержащей катализатор дегидрохлорирования и катализатор гидрохлорирования, при температуре, достаточной для осуществления дегидрохлорирования этилендихлорида, с получением винилхлорида.

Хотя водород может присутствовать в сырьевом потоке, особым преимуществом способа по данному изобретению является то, что присутствие водорода не требуется. Ранее известные способы, включающие в себя термический крекинг или каталитический крекинг EDC, оба требуют подачу водорода для превращения нежелательного ацетилена в этилен. В одном варианте осуществления, сырьевой поток содержит EDC и водород в молярном соотношении, составляющем менее, чем 1 EDC: 0,1 H_2 (то есть, 1 EDC: $< 0,1 \text{H}_2$), в частности, менее, чем 1: 0,001 (то есть, 1 EDC: $< 0,001 \text{H}_2$). В еще одном варианте осуществления, сырьевой поток в сущности фактически не содержит водород. В этом варианте осуществления, водород не добавляют в сырьевой поток. Под термином "фактически не содержит водород" авторы заявки подразумевают, что водород не добавляется в сырьевой поток, но может присутствовать на низком уровне в качестве примеси.

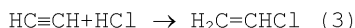
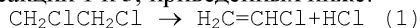
EDC, в контексте данного документа, означает 1,1-этилендихлорид и/или 1,2-этилендихлорид. Этилендихлорид для использования в качестве сырьевого потока в способе изготовления VCM может быть получен в результате проведения реакции между этиленом и хлором и/или гидрохлоридом (HCl) в процессе хлорирования или оксихлорирования. Такие способы известны, широко используются в промышленности, и не включаются напрямую в способ по изобретению. EDC, полученный таким способом, преимущественно представляет собой 1,2-этилендихлорид (1,2-EDC). 1,2-EDC является наиболее распространенным сырьем для изготовления VCM из EDC. 1,1-EDC может присутствовать в сырьевом потоке способа по изобретению. 1,1-EDC может образовываться в качестве побочного продукта в способе изготовления VCM из ацетилена в процессе гидрохлорирования. В способе получения из VCM на основе ацетилена, поток обычного тяжелого побочного продукта состоит из приблизительно 90% 1,1-EDC и приблизительно 10% других хлорированных углеводородов. Сырьевой поток способа по настоящему изобретению может содержать, по меньшей мере, часть такого потока побочного продукта. Сырьевой поток способа по настоящему изобретению может содержать, по меньшей мере, часть потока продукта, содержащего EDC, образованный в процессе по гидрохлорированию ацетилена. Дегидрохлорирование потока тяжелого продукта может давать VCM, и HCl , который может быть возвращен в процесс по гидрохлорированию. Часть потока тяжелого продукта может подвергаться продуванию с целью предотвращения увеличения образования тяжелых продуктов, не поддающихся превращению в данном технологическом процессе. Не поддающиеся превращению тяжелые продукты могут быть направлены, например, в аппарат для термического или каталитического окисления для их деструкции. Интеграция способа по изобретению в способ изготовления VCM из ацетилена повышает выход VCM в таком способе.

Сырьевой поток может содержать разбавитель или инертное соединение, такое как азот, например. Сырьевой поток может содержать другие соединения, включая соединения, присутствующие в потоке продукта, такие как ацетилен, этилен, гидрохлорид или VCM. Сырьевой поток может содержать небольшие количества (обычно менее 1 мас.%) примесей, таких как HCl , O_2 , этилен, Cl_2 , CO_2 , VCM, этилхлорид, хлоропрен, хлороформ, тетрагидрид углерода, бензол, трихлорэтилен, трихлорэтан и более тяжелые

хлорированные углеводороды. Обычно сырьевой поток подвергают обработке с удалением по меньшей мере части таких соединений.

Сырьевой поток, содержащий этилендихлорид, предпочтительно содержит по меньшей мере 10% по массе EDC. Более предпочтительно сырьевой поток, содержащий этилендихлорид, содержит по меньшей мере 30% по массе EDC. Сырьевой поток, содержащий этилендихлорид, может содержать, по меньшей мере, 50% по массе EDC. Сырьевой поток, поступающий в технологический процесс, может, как правило, содержать, по меньшей мере, 70% по массе EDC, и может содержать, по меньшей мере, 80% EDC. В одном варианте осуществления промышленного способа, который представляет собой прямоточный технологический процесс, сырьевой поток может содержать 95-100 мас.% EDC. В том случае, когда EDC был подвергнут очистке, сырьевой поток может содержать, по меньшей мере, 99 мас.% EDC. Промышленный способ может использовать очищенный сырьевой поток на основе EDC, но также и совместно подаваемый возвратный поток. Возвратный поток может быть отведен, например, из секции очистки, идущей после реактора каталитического крекинга EDC. Альтернативно, сырьевой поток может содержать EDC и совместно подаваемый поток, содержащий ацетилен. В том случае, когда очищенный ацетилен подают совместно с очищенным EDC в достаточном количестве для вступления в реакцию с HCl, который образуется при дегидрохлорировании EDC, теоретические количества ацетилена и EDC в таком потоке могут составлять 21 мас.% ацетилена и 79 мас.% EDC.

В предпочтительном варианте осуществления, способ по изобретению представляет собой способ, включающий в себя специальный каталитический крекинг EDC с образованием VCM, для промышленного получения VCM. Без ограничения какой-либо теорией, полагают, что катализатор гидрохлорирования катализирует реакцию ацетилена с HCl, (которые оба образуются в качестве побочных продуктов дегидрохлорирования EDC в реакции 2 ниже), с образованием винилхлорида. Таким образом, VCM получают в результате проведения реакций 1 и 3, приведенных ниже:



Способ по изобретению, следовательно, может позволить исключить или снизить требование по возврату в технологический процесс потока продукта, содержащего ацетилен или этилен, в результате чего снижаются общие затраты на технологический процесс. Способ по изобретению может быть осуществлен как одностадийный процесс. При необходимости, часть потока продукта может быть возвращена в технологический процесс.

В одном варианте осуществления ацетилен может присутствовать в сырьевом потоке. В таком способе ацетилен может вступать в реакцию с HCl в реакции гидрохлорирования с образованием винилхлорида. Эта реакция является экзотермической. Тепло, вырабатываемое в этой реакции, может быть использовано в обеспечении тепла для эндотермической реакции дегидрохлорирования, в которой EDC подвергается дегидрохлорированию с получением VCM и HCl. Количество ацетилена, присутствующего в сырьевом потоке, может быть сбалансировано таким образом, чтобы не сильно превысить молярное соотношение ацетилен: EDC, составляющее 1:1. Присутствие избыточного ацетилена в реакторе может привести к активации катализатора дегидрохлорирования.

Реакция протекает в газовой фазе. Обычные температуры, используемые в реакции, находятся в диапазоне от 150-350°C, чаще 250-300°C. Обычно применяемые уровни давления по манометру находятся в диапазоне от 0 до 55 бар, чаще приблизительно от 5 до 15 бар. В одном варианте осуществления способа, рабочее давление по манометру может составлять 20-55 бар, например, 30-40 бар. Процесс данного способа при относительно высоком давлении по манометру (выше 30 бар) потенциально предоставляет ряд преимуществ. Такие преимущества включают в себя и реактор меньшего размера и меньший объем катализатора и более эффективную теплопередачу. Высокое рабочее давление также обеспечивает условия для последующего процесса очистки, который должен осуществляться при более высоком давлении. Проведение последующего процесса очистки при более высоком давлении может сдвинуть требуемый хладагент к более высокому уровню температур, приводя к более низкому потреблению электроэнергии.

Катализатор дегидрохлорирования представляет собой катализатор, который является активным в реакции дегидрохлорирования EDC с образованием VCM. Подходящий катализатор дегидрохлорирования представляет собой катализатор на основе благородного металла на носителе, то есть, катализатор, содержащий, по меньшей мере, один благородный металл, выбираемый из платины, палладия, родия, рутения, осмия, иридия, серебра и золота. Предпочтительные катализаторы могут включать платину, палладий, рутений и/или родий.

Предпочтительным металлом является палладий. Благородный металл предпочтительно присутствует в реакционной смеси в восстановленной форме. Катализатор дегидрохлорирования может быть поставлен в восстановленной форме, или он может быть восстановлен в реакторе. Катализатор дегидрохлорирования может содержать от 0,01 до 10%, например, 0,1-5% (предпочтительно от 0,3 до 2%) благородного металла по массе в расчете на массу общего катализатора.

Катализатор гидрохлорирования может содержать по меньшей мере один металл или одно соединение металла, выбираемые из группы, состоящей из золота, ртути, палладия, серебра, рутения, иридия, платины, родия, меди, висмута, олова, циркония, сурьмы, и свинца или их соединения. Полагают, что активная форма катализатора для гидрохлорирования представляет собой металл в степени окисления >0 . Поэтому предпочтительно, что по меньшей мере часть металла в катализаторе гидрохлорирования присутствует в более высокой степени окисления, чем 0, то есть, положительной степени окисления. Катализатор гидрохлорирования может содержать от 0,01 до 10%, например 0,1-5% (предпочтительно от 0,3 до 2%) металла по массе в расчете на массу общего катализатора. Альтернативно, катализатор гидрохлорирования может быть неметаллическим. Неметаллические катализаторы для гидрохлорирования ацетилена могут содержать по меньшей мере одно соединение неметалла, содержащее B, N, O, S или P. Использование неметаллического катализатора для гидрохлорирования может быть полезным, так как неметаллические катализаторы могут быть устойчивыми в отношении некоторых механизмов дезактивации при использовании при высоких температурах. Примеры неметаллических катализаторов, которые могут быть подходящими, включают носитель катализатора, такой как углерод, допированный азотсодержащим соединением, таким как меламин, мочевины, пиррол, пиридин, пиримидин, или пурин; O-содержащим соединением, таким как кислота или пероксид водорода; B-содержащим соединением, таким как борная кислота; S-содержащим соединением, таким как тиомочевина или тиол; или P-содержащим соединением, таким как фосфин, фосфит, фосфат или пиррофосфат.

Один тип подходящего катализатора гидрохлорирования содержит золото или соединение золота на твердом носителе катализатора. Подходящие катализаторы описаны, например, в международных публикациях WO2013/008004 и WO2010/055341, содержание каждой из которых включено в данный документ посредством ссылки. Активная каталитическая молекула золота, как полагают, содержит золото в положительной степени окисления, как например, Au^{3+} и Au^{1+} , хотя некоторая часть присутствующего золота может находиться в форме металлического золота (Au^0). Подходящие золотосодержащие катализаторы могут содержать комплексное соединение золота, например, комплексное соединение золота с тиосульфатным соединением, или в форме тетрахлорауратного иона. Можно полагать, что подходящие золотые катализаторы содержат в своем составе частицы золота, имеющие сердцевину, содержащую металлическое золото, и оболочку или поверхностный слой, содержащий молекулы золота в более высокой степени окисления, включающие Au^{3+} . Не требуется, чтобы эта оболочка была замкнутой, но предпочтительно вся или практически вся наружная (открытая для воздействия) поверхность частицы имеет поверхностные молекулы золота с более высокой степенью окисления; например, если металлическое золото частично покрыто носителем, то "оболочка" может простираться только поверх выступающей наружу поверхности частицы. Не требуется, чтобы Au^{3+} был единственной молекулой золота с более высокой степенью окисления, присутствующей в оболочке, и, например, Au^{1+} также может присутствовать. В том случае, когда катализатор гидрохлорирования содержит золото, он может содержать от 0,01-10% золота, по массе относительно общего катализатора, в частности 0,01-5%, например $\leq 1\%$, как например 0,1-1%, в частности 0,05-0,5% золота по массе.

Катализатор гидрохлорирования может содержать, в дополнение к металлу или соединению металла: серу, соединение серы, азотсодержащее соединение, трихлоризоциануровую кислоту, дихлоризоцианурат металла, гидроцианат, галоген или галогенид, в частности, хлорид. Катализатор гидрохлорирования или катализатор дегидрохлорирования может содержать добавку, такую как платина, палладий, серебро, лантанид, никель, железо, кобальт, медь, лантан, церий, литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций, барий или йод. Добавка может присутствовать в качестве промотора или может иметь другую функцию в катализаторе или в его приготовлении. Например, некоторые металлы, такие как кальций, как полагают, ингибируют образование углеродных отложений на катализаторах и, следовательно, могут быть использованы в содействии поддержанию активности катализатора в течение некоторого периода времени. Таким образом, даже если присутствие добавки не повышает активность катализатора за краткосрочный период, она может считаться промотором, если она снижает тенденцию катализатора к дезактивации во время его использования в реакции или имеет другой благотворный эффект в отношении практического использования катализатора, такой как, например, улучшение селективности катализатора.

Катализаторы могут быть нанесены на любой подходящий носитель. Катализатор гидрохлорирования и катализатор дегидрохлорирования могут быть нанесены на носитель одного и того же типа, или каждый из них может быть нанесен на носитель отличающегося типа. Носители катализатора могут включать оксид алюминия, в частности, переходные оксиды алюминия, диоксид кремния, диоксид кремния-оксид алюминия, цеолит, оксид магния, оксид циркония, оксид титана и углерод, включая углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, графит и модифицированные носители, такие как допированный азотом, фосфором или серой углерод. Например, носитель может быть модифицирован с использованием соединения азота, такого как мочевины. Углеродный носитель предпочтительно включает в себя активный углерод. Материалы носителя на основе активного углерода хорошо известны.

Подходящие углеродные материалы могут быть получены в результате пиролиза древесины, угля, скорлупы орехов, скорлупы кокосового ореха, шелухи, кокосовых волокон, торфа или других карбони-

зованных (углеродистых) источников. Может быть использован синтетический углерод. Предпочтительно, углерод представляет собой активированный углерод, активированный, например, паром, кислотой, или химически активированный иным образом. Предпочтительные углеродные носители включают активированный углерод с большой площадью поверхности, предпочтительно с площадью поверхности более 300 м²/г, как например, углеродный экструдат или гранула с площадью поверхности 1300 м²/г. Углеродные экструдаты коммерчески доступны в виде сортов "высокой чистоты" или "сверхвысокой чистоты", и такие сорта обычно промывают кислотой для удаления примесей. Комбинация оксида металла и углерода также может быть использована в качестве носителя катализатора.

Носитель может иметь форму порошка, гранул, пеллетов или другие формы, такие как шарики, таблетки, цилиндры, кольца, цилиндры с перегородками, минилиты, монолиты или любая другая подходящая форма. Экструдированный пеллет или цилиндр представляет собой особенно удобную форму для носителя катализатора. Альтернативно катализатор в форме порошка может быть включен в состав покрытия и нанесен на стенку реактора или на имеющий определенную форму носитель, такой как монолит, или на вставку в реактор, такую как имеющая определенную форму конструкция. Одна предпочтительная форма носителя катализатора включает в себя множество имеющих определенную форму элементов в форме цилиндров, шариков или цилиндров с перегородками, где каждый из них имеет диаметр 1-10 мм, или, более предпочтительно диаметр в диапазоне 3-5 мм. В случае формы поперечного сечения с неодинаковым диаметром, как например в случае цилиндра с перегородками, в качестве диаметра берут средний диаметр. Формы катализатора могут включать элементы с желобками и отверстиями. Такие формы носителя катализатора коммерчески доступны и могут быть изготовлены экструзией, таблетированием или другими способами, такими как аддитивная технология.

Катализаторы могут быть получены с использованием разнообразных методов приготовления катализаторов, как правило, известных в данной области, например, пропитки, предпочтительно с использованием способов пропитки по влагоемкости, наслоения/напыления, осаждения и комбинаций этих способов. Катализатор дегидрохлорирования может быть получен путем объединения раствора растворимого соединения благородного металла с носителем с применением известных в данной области способов изготовления катализатора. Подходящие соединения металла включают, среди прочего, нитраты, галогениды, тетрааминовые комплексы. Благородный металл может быть осажден в присутствии носителя, например, путем введения щелочного осаждающего вещества, такого как гидроксид натрия, карбонат натрия или гидроксид аммония, например. Альтернативно раствор соли благородного металла может быть введен пропиткой в поры материала носителя, необязательно с последующей сушкой. Необязательно соединение металла на носителе может быть подвергнуто кальцинированию. Необязательно стадия восстановления может быть использована для превращения молекулы благородного металла, присутствующей в высушенном или кальцинированном катализаторе, в элементарный металл. Восстановление может быть выполнено путем обработки водород-содержащим газом или посредством влажного восстановливающего агента, такого как гидразин. Катализатор может быть восстановлен "in situ", то есть в реакторе до или во время реакции.

Катализатор гидрохлорирования может быть изготовлен любым подходящим способом получения, включая способы, описанные выше. Соединение металла в металлическом катализаторе гидрохлорирования обычно восстанавливают до элементарного металла. Соединение металла может быть подвергнуто альтернативной обработке, например, предварительной обработке посредством HCl. Такая предварительная обработка может быть выполнена в реакторе или ex-situ. В том случае, когда катализатор гидрохлорирования содержит соединение золота, например, катализатор может быть изготовлен пропиткой носителя раствором золота, например, раствором в царской водке (в смеси соляной кислоты и азотной кислоты). Альтернативно, авторы заявки обнаружили, что эффективный катализатор может быть изготовлен пропиткой носителя катализатора комплексным соединением активного металла, например, комплексным соединением золота. Комплексное соединение золота может представлять собой, например, комплексное соединение золота с серосодержащим лигандом или азотсодержащим лигандом. Такие комплексные соединения могут быть растворимы в легко доступных растворителях, таких как вода, что представляет собой некоторую возможность загрязнения окружающей среды. Подходящие растворы для пропитки включают водные растворы сульфатов металла, сульфонов, тиосульфатов, тиоцианатов металла, тиомочевины, тионилхлорида, тиопропионовой кислоты и тиояблочной кислоты, цианатов, комплексных соединений трихлоризоциануровой кислоты или дихлоризоцианурата металла.

Способы пропитки могут быть осуществлены в соответствии с протоколом пропитки по влагоемкости или по "заполнению пор", где вычисляют количество используемого раствора, которое должно как раз заполнить поры носителя. Обычно, при использовании способа пропитки по влагоемкости, объем используемого раствора составляет 100% ± вплоть до приблизительно 20% относительно измеренного (или вычисленного) объема пор носителя. Носитель обычно смешивается с раствором путем перемешивания переворачиванием, или раствор может быть добавлен, например, по каплям или распылением, в перемешиваемый слой носителя в течение некоторого периода времени. В качестве альтернативы, носитель катализатора может быть пропитан раствором, содержащим соединение золота или комплексное соединение золота и любые другие необходимые соединения, такие как серосодержащее соединение или

трихлоризоцианурат, с использованием избыточного объема раствора с тем, чтобы золото, серусодержащее соединение и/или трихлоризоцианурат наслаивалось (-ся) на носителе катализатора в результате абсорбции или ионообменных реакций. В качестве дополнительной альтернативы, могут быть использованы способы наслаивания-осаждения. Специалист в области изготовления катализатора знаком с такими способами приготовления катализаторов пропиткой материалов носителя раствором соединений активного металла.

Вычисляют количество соединения золота или другого металла в пропиточном растворе для обеспечения требуемого количества золота в готовом катализаторе. Золото обычно присутствует в катализаторе в виде слоя. Обычно в частице катализатора размером 3 мм, например, золото присутствует в виде слоя толщиной вплоть до приблизительно 300 мкм, простирающимся вовнутрь от поверхности носителя катализатора. Однако золото может быть неравномерно распределено по всей частице катализатора.

Неметаллический катализатор гидрохлорирования может быть получен пропиткой пористого носителя катализатора выбранным соединением неметалла, например, соединением, содержащим B, N, O, S или P, необязательно растворенным в подходящем растворителе. Подвергнутый пропитке носитель катализатора затем отделяют от любой присутствующей надосадочной жидкости, затем необязательно сушат и необязательно подвергают тепловой обработке, например, при температуре в диапазоне от 200-1000°C. Приготовление или, по меньшей мере, некоторые стадии могут быть проведены в условиях среды, не содержащей кислород (например, в атмосфере азота). При использовании углеродных носителей, очень предпочтительно проводить любые стадии нагревания в инертной (не окисляющей) среде.

В качестве примера, полезный катализатор, который может действовать в качестве катализатора гидрохлорирования в способе по изобретению, может быть изготовлен пропиткой состоящего из частиц углеродного носителя водным раствором, содержащим соединение золота и соединение, включающее тиосульфатный ион, с последующим, при необходимости, отделением избыточного раствора и затем сушкой пропитанного материала. Авторы заявки полагают, что соединение золота и соединение, включающее тиосульфатный ион, вместе образуют золото-тиосульфатный комплекс.

Катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования могут присутствовать в отдельных реакционных сосудах. Сырьевой поток, содержащий EDC, может быть пропущен через первый сосуд, содержащий катализатор дегидрохлорирования, и затем поток продукта из первого реакционного сосуда может быть пропущен через второй реакционный сосуд, содержащий катализатор гидрохлорирования. Условия реакций, включая температуру и/или давление, могут быть одинаковыми в каждом сосуде или различными. Реактор может включать нагревательное средство, такое как подача пара, нагревающего масла, печь и прочее, которое может быть обеспечено обычным способом.

Катализатор дегидрохлорирования и гидрохлорирования могут присутствовать в одном и том же сосуде. Реакционный сосуд может содержать частицы катализатора дегидрохлорирования и частицы катализатора гидрохлорирования. Частицы катализаторов дегидрохлорирования и гидрохлорирования могут быть расположены в различных зонах сосуда. Например, частицы катализатора дегидрохлорирования и катализатора гидрохлорирования могут быть расположены в отдельных слоях в пределах этого сосуда. В таком случае эти слои могут быть разделены поверхностью раздела, такой как металлическая сетка или носитель. Слой катализатора может быть расположен так, чтобы сырьевой поток контактировал с катализатором дегидрохлорирования до контактирования с катализатором гидрохлорирования. Один или более слоев инертного состоящего из частиц материала может(-гут) присутствовать в реакционном сосуде. Частицы катализатора дегидрохлорирования и катализатора гидрохлорирования могут быть вместе смешаны с получением слоя смешанного катализатора. Пропорции каждого катализатора в смеси могут варьироваться по различным зонам реакционного сосуда.

Реакционный сосуд может содержать неподвижный слой частиц катализатора. Реакционный сосуд может представлять собой реактор с аксиальным потоком. Реакционный сосуд может включать в себя одну или более реакционных трубок, содержащих слой катализатора. Один или более трубчатых реакторов (реакционных сосудов) могут быть расположены последовательно или параллельно, например, в виде многотрубчатого реактора. Реакционный сосуд может быть снабжен теплопередающим средством. Реакционный сосуд может быть снабжен регулятором температуры. Многотрубчатый реактор может включать в себя ряд трубчатых реакторов, расположенных в пределах оболочки реактора, через которую может циркулировать теплопередающая среда. Неподвижный слой катализатора может быть расположен в реакторе с радиальным потоком. Различные конструкции реактора полезны для осуществления способа по изобретению. Реакторы, описанные в международной публикации WO2011/048361, являются примерами реакторов, которые могут быть использованы в способе, где один или более носителей катализатора, выполненных с возможностью активирования течения реагентов через слой катализатора, помещаются в пределах реакционной трубки. В конкретных вариантах осуществления реакционный сосуд предпочтительно не представляет собой или не состоит из реакционной с многостадийных реакторов с промежуточным введением (нагнетанием) холодных или переохлажденных реагентов между двумя стадиями реакции.

Катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования могут присутствовать в одной и той же частице катализатора. В таком варианте осуществления благородный металл и металл или соединение

металла катализатора гидрохлорирования могут быть нанесены на один и тот же носитель катализатора. Такой катализатор может быть изготовлен, например, пропиткой частицы носителя катализатора двумя растворами, каждого из соединений, выбираемых из соединения благородного металла и соединения золота, соответственно. Альтернативно носитель катализатора может быть пропитан смешанным раствором, содержащим как соединение благородного металла, так и металл или соединение металла катализатора гидрохлорирования. В качестве дополнительной альтернативы частица катализатора может быть получена из небольших частиц катализатора дегидрохлорирования и небольших частиц катализатора гидрохлорирования в результате совместного смешивания небольших частиц и затем формования частицы катализатора из смеси, например, путем экструдирования пасты, содержащей эту смесь, или путем таблетирования, гранулирования или пеллетирования этой смеси. Би-функциональный катализатор, содержащий катализаторы как дегидрохлорирования, так и гидрохлорирования в одной и той же физической частице, может включать в себя наночастицы благородного металла и наночастицы золота, ртути, палладия, серебра или меди, и те и другие, нанесенные на частицу носителя. Такие катализаторы могут быть изготовлены в результате получения наночастиц металла в виде суспензии и затем абсорбции их на твердом носителе. Подобный способ может быть применен при получении металлических наночастиц, содержащих сплав двух или более металлов. В качестве еще одной дополнительной альтернативы катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования могут содержать сплав благородного металла с золотом. В качестве дополнительного примера, частица катализатора может содержать катализатор дегидрохлорирования (который может включать в себя благородный металл, такой как палладий, например) на носителе, включающем в себя неметаллический катализатор, такой как, например, допированный азотом углерод. Такая частица катализатора может, таким образом, проявлять активность в дегидрохлорировании от катализатора на основе благородного металла и активность в гидрохлорировании посредством неметаллического катализатора, который в этом примере представляет собой допированный азотом углерод. В качестве дополнительной альтернативы, смешанный катализатор может быть изготовлен путем совместного измельчения катализатора дегидрохлорирования и катализатора гидрохлорирования.

Способ по изобретению будет дополнительно описан в последующих примерах.

Пример 1 (сравнительный).

30 г серийно выпускаемого катализатора на основе 0,8% палладия на углероде, от Johnson Matthey, (Pd на частицах носителя, представляющих собой экструдированный углерод размером 3 мм) загружают в стеклянную трубку диаметром 2 см, что дает слой длиной приблизительно 40 см. Трубку помещают внутри горизонтальной трубчатой печи. Затем через этот слой начинают пропускать поток азота при скорости потока 31 мл/мин. Затем температуру слоя повышают до 300°C, и в поток азота вводят 1,2-дихлорэтан (этилендихлорид, EDC). Это достигают путем пропускания потока азота через металлический змеевик, нагретый до 120°C, где жидкость EDC закачивают в змеевик с помощью насоса GLC, при скорости потока 0,25 мл/мин. Выходной поток реактора (продукты реакции) анализируют с использованием газовой хроматографии в различные периоды времени во время реакции, и результаты (% масс. в выходном потоке) представляют в табл. 1. Из приведенных данных видно, что EDC был подвергнут дегидрохлорированию, что дает приблизительно 50% VCM в потоке продукта, и приблизительно 0,6% ацетилена. По истечении приблизительно 400 мин, течение EDC останавливают, и слой катализатора охлаждают под азотом.

Таблица 1

Период времени (минуты)	124	218	415
Концентрация VCM (%)	50,89	51,97	50,54
Концентрация EDC (%)	48,54	47,50	48,91
Концентрация ацетилена (%)	0,57	0,53	0,55

Пример 2.

5 г катализатора Pd/C поблизости от выпускного отверстия из слоя катализатора, описанного в примере 1, удаляют, и заменяют на 5 г серийно выпускаемого катализатора, представляющего собой 0,6% Au/C (от Johnson Matthey). Трубку реактора, в которую загружен слоистый слой катализатора, затем продувают азотом, прогревают до 300°C, и вводят EDC так же, как описано выше. Результаты (мас.% в выходном потоке) представлены в табл. 2. Из приведенных данных видно, что имеет место значительное снижение концентрации ацетилена до менее, чем 0,2%, по сравнению с примером 1, и соответствующее понижение EDC и увеличение VCM.

Таблица 2

Период времени (минуты)	38	60	257	303
Концентрация VCM (%)	53,23	54,1	52,76	52,29
Концентрация EDC (%)	46,59	45,72	47,07	47,54
Концентрация ацетилена (%)	0,18	0,18	0,17	0,17

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения винилхлорида, включающий стадию пропускания сырьевого потока, содержащего этилендихлорид в количестве по меньшей мере 80 мас.%, через каталитическую систему, содержащую катализатор дегидрохлорирования и катализатор гидрохлорирования с получением винилхлорида, где реакционная температура находится в диапазоне от 150-350°C.
2. Способ по п.1, где давление реакции по манометру находится в диапазоне от 0 до 55 бар.
3. Способ по любому из предшествующих пунктов, где в сырьевом потоке присутствует ацетилен.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализатор дегидрохлорирования включает катализатор на основе благородного металла на носителе.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализатор дегидрохлорирования содержит по меньшей мере один металл, выбираемый из платины, палладия, рутения и/или родия.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализатор гидрохлорирования содержит по меньшей мере один металл, выбираемый из группы, состоящей из золота, ртути, палладия, серебра, рутения, иридия, платины, родия, меди, висмута, олова, циркония, сурьмы и свинца или их соединения.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализатор гидрохлорирования содержит золото или соединение золота на носителе катализатора.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализатор гидрохлорирования включает неметаллический катализатор.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования присутствуют в отдельных реакционных сосудах.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования присутствуют в одном и том же сосуде.
11. Способ по п.10, где каталитическая система содержит частицы катализатора дегидрохлорирования и отдельные частицы катализатора гидрохлорирования, присутствующие в одном и том же реакционном сосуде.
12. Способ по п.11, где отдельные частицы катализаторов дегидрохлорирования и гидрохлорирования располагают в различных зонах реакционного сосуда.
13. Способ по п.11, где отдельные частицы катализаторов дегидрохлорирования и гидрохлорирования вместе смешивают с получением слоя смешанного катализатора.
14. Способ по п.10, где катализаторы дегидрохлорирования и гидрохлорирования присутствуют в одной и той же частице катализатора.
15. Способ по п.14, где катализатор гидрохлорирования и катализатор дегидрохлорирования наносят на один и тот же носитель катализатора.
16. Способ по п.15, где катализатор гидрохлорирования включает соединение, содержащее бор, азот, кислород, фосфор или серу.

